УДК 669.295.539.211

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ Pt_3Ti (510) МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

И.А. Курзина

Томский государственный архитектурно-строительный университет
E-mail: kurzina99@mail.ru

Представлены результаты исследования элементного состава, структуры и морфологии поверхности кристалла Pt_3Ti (510) методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифракции электронов низкой энергии, рассеяния ионов малых энергий и сканирующей туннельной микроскопии. Показано, что чистая поверхность Pt_3Ti (510) состоит из множества террас с высотой 3,9 Å и средней шириной 20 Å. Верхний атомный слой поверхности содержит преимущественно атомы платины. Исследован процесс поверхностного окисления кристалла Pt_3Ti (510) при давлении кислорода $3\cdot10^{-4}$ Па и температуре 773 К. Установлено, что на ранних стадиях окисления на краях террас формируются островки оксида титана (TiO). Дальнейшее окисление приводит к росту оксидного слоя и значительному изменению морфологии поверхности.

Введение

Процессы, протекающие на поверхности твердых тел, очень чувствительны к морфологическим особенностям материала. Расширение знаний о структурных изменениях поверхности под воздействием реакционной среды, в частности окислительной, имеет не только научное, но и прикладное значение, поскольку может способствовать обоснованному подбору промышленных материалов. Оксидные слои, формирующиеся на поверхности многих металлов и сплавов, вследствие своей высокой прочности, адсорбционной и каталитической пассивности могут кардинально менять поверхностные свойства материалов, применяемых в гетерогенном катализе, вакуумной технике и других отраслях промышленности. Интерметаллидные соединения широко используют в современном машиностроении, поэтому определение физико-химических и структурных свойств их поверхности, модифицированной под воздействием реакционной среды, является актуальной задачей.

Прогресс в развитии экспериментальных методов в 80-х годах XX века привел к появлению уникальных методов изучения структурных свойств поверхности, таких как сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) [1, 2]. Метод СТМ позволяет исследовать морфологические особенности поверхности как до, так и после взаимодействия с реакционной средой на атомарном уровне, что значительно расширяет возможности исследования структурных свойств материалов. Как правило, СТМ используют при изучении структуры поверхности кристаллов с низкими индексами Миллера. Однако, наибольший интерес представляют системы с большими индексами Миллера. Поверхности таких кристаллов состоят из плотно упакованных уступов (террас) и наиболее приближенны к реальным материалам [1, 2]. В связи с этим, представляет интерес исследования структуры поверхности кристаллов интерметаллидов с высокими индексами Миллера и их морфологические изменения в ходе поверхностных реакций.

В данной работе объектом исследований выбран кристалл интерметаллида Pt_3Ti, вырезанный по плоскости с высоким индексом Миллера (510). Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифракцией электронов низкой энергии, рассеянья ионов малых энергий и сканирующей туннельной микроскопии исследованы структурные особенности чистой и модифицированной при воздействии кислородной среды (P=$3\cdot10^{-3}$ Па, T=773 К) поверхности Pt_3Ti (510).

Методика эксперимента

Поликристаллический Pt_3Ti приготовлен сплавлением чистых металлов (Pt и Ti) в инертной атмосфере (аргон) при температуре 1723 К. Кристалл Pt_3Ti, полученный рекристаллизационным отжигом в вакууме поликристаллического материала, был вырезан по плоскости (510) и механически полирован.

В работе использованы следующие методы изучения поверхности: сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), дифракция электронов низких энергий (ДЭНЭ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и рассеивание ионов малых энергий (РИМЭ) [1–3]. Эксперименты выполнены

в вакуумной системе (давление 10^{-7} Па), состоящей из двух связанных блоков. Один (аналитический блок) предназначен для типовой подготовки образцов и их изучения методами РФЭС, ДЭНЭ и РИМЭ, другой представляет собой сканирующий туннельный микроскоп (модель GPI-300 [4]). Система оснащена манипуляторами, позволяющими свободно перемещать образец от аналитического блока к СТ-микроскопу. РФЭС спектры получены с использованием излучения MgKα ($h\nu$=1253,6 эВ). Для изучения методом РИМЭ использованы ионы He^+ с энергией 1 кэВ и при угле отражения, равном 135°.

Подготовка образца Pt_3Ti (510) к поверхностным исследованиям состояла из последовательных операций: прокаливание при 1000 K и бомбардировка поверхности ионами аргона. Чистота поверхности контролировалась спектрами РФЭС и РИМЭ. Окисление кристалла Pt_3Ti (510) проводилось в аналитическом блоке при температуре образца 773 K и давлении $3\cdot10^{-3}$ Па. Количество кислорода, взаимодействующего с предварительно очищенным образцом, изменялось путем вариации времени напуска кислорода в аналитический блок. Состав и структура окисленной поверхности исследовалась методами РФЭС, ДЭНЭ, РИМЭ и СТМ.

Результаты и их обсуждение

Чистая поверхность Pt_3Ti (510)

Интерметаллид Pt_3Ti имеет структуру $L1_2$ (Cu_3Au), в которой атомы титана замещают атомы платины в углах кубической гранецентрированной решетки (рис. 1). Плоскость (100) решетки Pt_3Ti может быть двух видов: состоящей только из атомов Pt и из атомов как платины, так и титана (рис. 1). Схема плоскости (510) так же представлена на рис. 1. Плоскость (510) представляет собой совокупность ступеней, где каждая терраса содержит пять плоскостей в направлении (100) решетки Pt_3Ti и имеет двухатомную высоту. Возможны варианты плоскости (510): ступени содержат атомы платины (рис. 1, *а*) или состоят атомы Ti и Pt в различных комбинациях (рис. 1, *б*, *в*).

С целью выяснения модели поверхности (510) реализованной в исследуемом образце, чистая поверхность кристалла Pt_3Ti была изучена методами ДЭНЭ, РИМЭ и СТМ. На рис. 2 представлены РИМЭ спектр и ДЭНЭ картина чистой поверхности Pt_3Ti (510). Согласно [6], наличие раздвоенных рефлексов в ДЭНЭ картине связано с присутствием множества террас на поверхности Pt_3Ti (510)

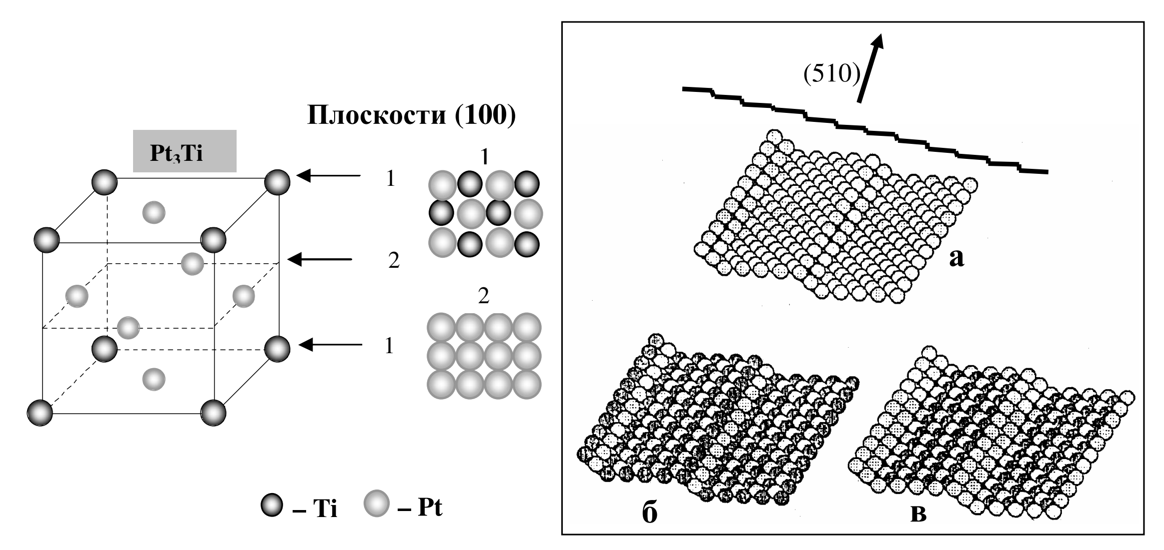


Рис. 1. *Кристаллическая решетка Pt_3Ti ($L1_2$) и схема ступенчатой поверхности Pt_3Ti (510). Возможные варианта состава террас плоскости (510): а) состоящие только из атомов платины; б, в) из атомов платины и титана*

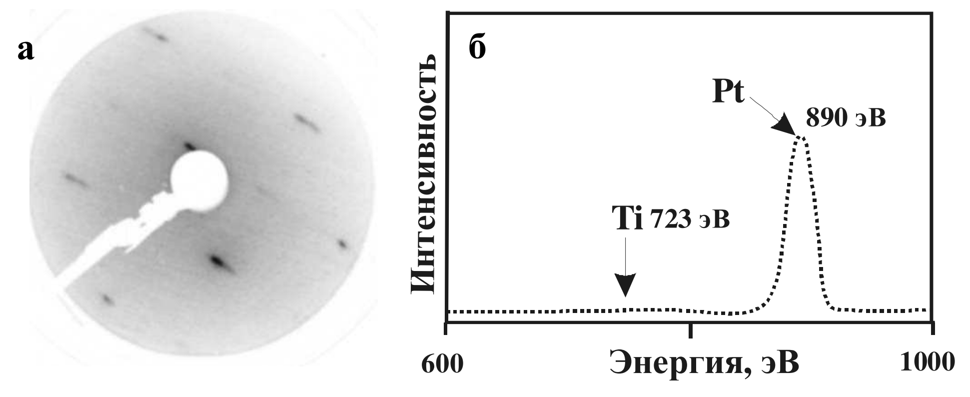


Рис. 2. *ДЭНЭ изображение: а) и РИМЭ спектр б) чистой поверхности Pt_3Ti(510)*

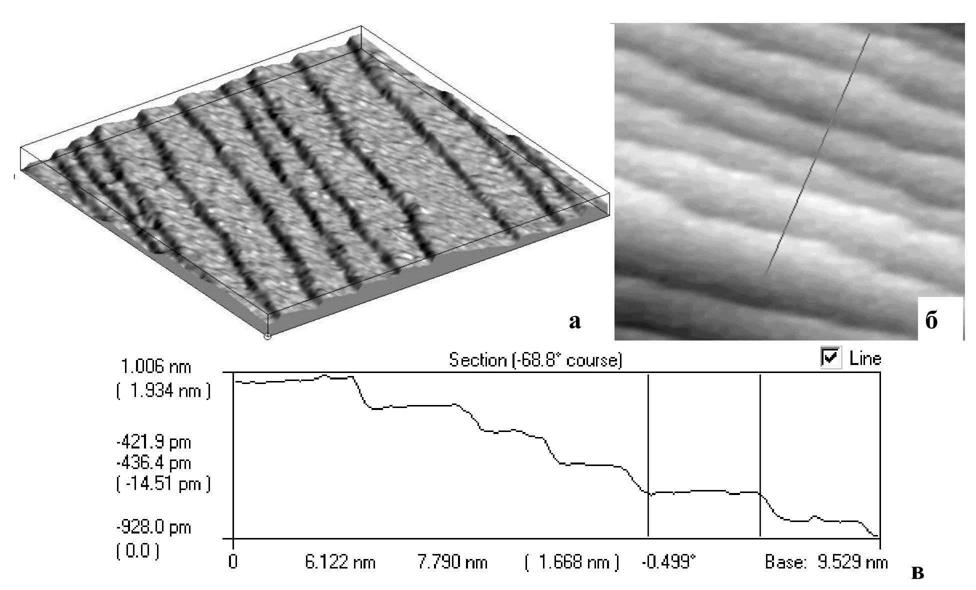


Рис. 3. *Трехмерное а) и двухмерное б) СТМ изображения (139×135 нм²) чистой поверхности Pt_3Ti (510) и распределение по высоте и ширине (в), соответствующее линии на рис. б*

(рис. 2, *а*). Расположение сдвоенных рефлексов относительно центрального рефлекса (0,0) соответствует направлению плоскости (100) решетки кристалла. Как можно заметить, РИМЭ спектр чистой поверхности Pt_3Ti (510) имеет один пик, относящийся к платине (рис. 2, *б*). Наличие остаточного сигнала титана, возможно, связано с присутствием атомов Ti на дефектных краях террас.

СТМ изображения чистой поверхности Pt_3Ti (510) представлены на рис. 3. Можно видеть, что поверхность состоит главным образом из террас с высотой 3,9 Å. Однако, ступени характеризуются различной шириной. Статистический анализ показал, что среднее значение ширины террас составляет 20 Å. СТМ исследованиями обнаружено, что около 20 % поверхности Pt_3Ti (510) представлено ступенями моноатомной высоты (1,8 Å) с шириною 9...10 Å.

Таким образом, полученные данные по изучению состава и структуры поверхности Pt_3Ti (510) методами СТМ, РФЭС, ДЭНЭ показали, что для данной системы применима модель плоскости (510), представленная на рис. 1, *а*. 80 % поверхности Pt_3Ti (510) характеризуется совокупностью террас со средней шириной 20 и высотой 3,9 Å, верхний атомный слой которых содержит атомы платины в направлении плоскости (100) решетки кристалла, а 20 % поверхности содержит дефектные моноатомные ступени.

Окисленная поверхность Pt_3Ti (510)

РИМЭ спектры, полученные при окислении образца при T=773 K, P=3·10⁻⁴ Па и различном времени контакта поверхности с кислородом, представлены на рис. 4.

Как можно заметить из рис. 4, *а*, *б*, наблюдается пропорциональный рост сигналов, ответственных за Ti и O. При 300 с значения интенсивностей Pt, Ti и O совпадают, что связано с формированием оксидного слоя, занимающего половину поверхности. С ростом времени окисления сигнал Pt уменьшается и при времени взаимодействия более 600 с практически отсутствует в спектрах РИМЭ. Можно предположить, что при времени контакта 600 с и

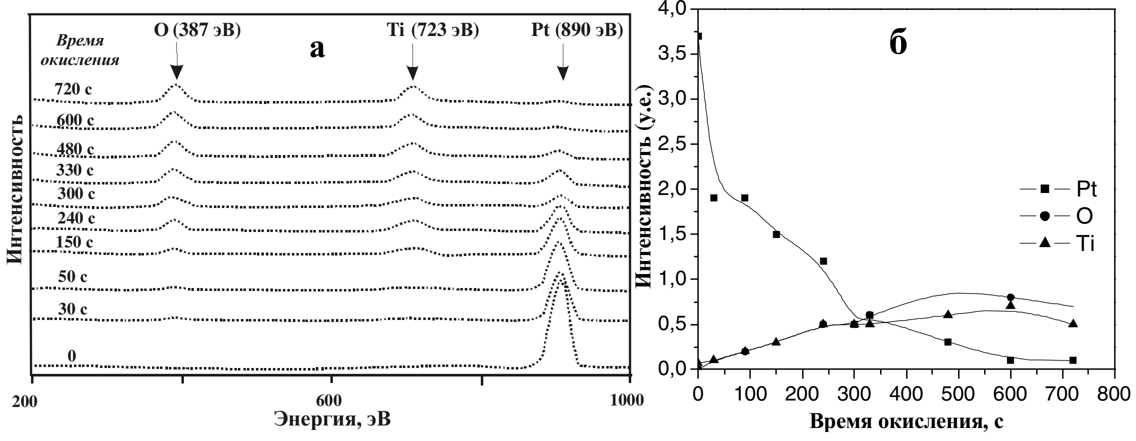


Рис. 4. *РИМЭ спектры – а) и интенсивности пиков Pt, Ti, O – б) в зависимости от времени взаимодействия поверхности Pt_3Ti (510) с кислородом*

более поверхность Pt_3Ti (510) полностью покрыта оксидным слоем.

С целью изучения элементного состава и структуры формируемого оксидного слоя были проведены исследования методами ДЭНЭ и РФЭС. ДЭНЭ изображения окисленной поверхности Pt_3Ti (510) представлены на рис. 5. Необходимо отметить, что при временах окисления 300 с и 720 с изображения имеют подобный вид. В ДЭНЭ изображениях окисленной поверхности Pt_3Ti (510) (рис. 5, *а*), в отличие от чистой, наблюдаются дополнительные рефлексы, указывающие на формирование оксида титана. Однако, так же присутствуют двойные рефлексы, ответственные за присутствие террас на поверхности образца. С ростом времени окисления двойные рефлексы на дифракционной картине постепенно исчезают и замещаются отдельными (рис. 5, *б*). Исчезновение двойных рефлексов вызвано формированием оксидного слоя, полностью изменяющего морфологию ступеней поверхности. Необходимо отметить, что ДЭНЭ изображения, наблюдаемые в данной работе, подобны изображениям TiO слоев, сформированных при окислении поверхности Pt_3Ti (100) [5, 6].

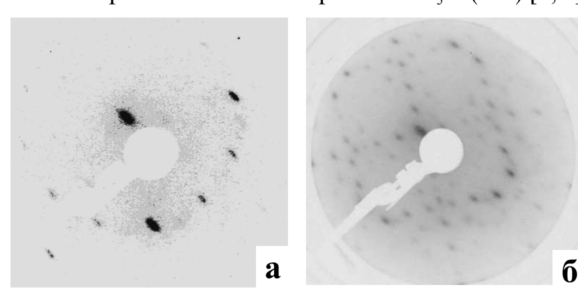


Рис. 5. *ДЭНЭ изображения окисленной поверхности Pt_3Ti (510) при $P=3\cdot10^{-4}$ Па, T=773 K и времени окисления: а) 150 с, б) 300 с*

РФЭС спектры в области Ti2p, измеренные при увеличивающимся количестве взаимодействующего с поверхностью кислорода, представлены на рис. 6. В течение окисления компонент спектра с энергией связи (ЭС) 455,5 эВ, ответственный за Pt_3Ti, постепенно исчезает. В то же время, сигнал с ЭС, равной 456,2 эВ, возрастает и становится основным пиком в Ti2p спектре поверхности, окисленной более чем за 300 с. Значение энергии связи (456,2 эВ) соответствует Ti в состоянии Ti (II) [7]. Однако, анализ Ti2p спектров показал присутствие составляющей с энергией связи 459,0 эВ, ответственной за Ti (IV). При времени окисления более 600 с данная компонента составляет приблизительно 20 % от основного пика Ti2p. Можно предположить, что в начале окисления (0...150 с) поверхностный оксидный слой имеет состав TiO, а при больших временах окисления формируется смесь TiO/TiO_2.

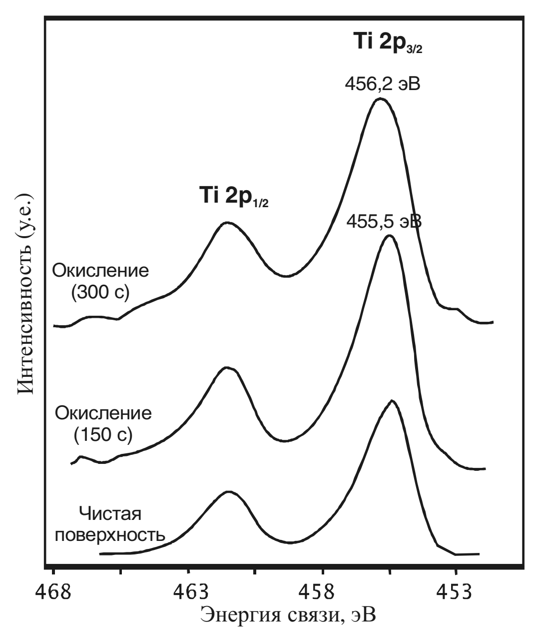


Рис. 6. *РФЭС-спектры в области Ti2p для чистой и окисленной поверхности Pt_3Ti (510)*

СТМ изображения, окисленной поверхности Pt_3Ti (510) представлены на рис. 7–9.

СТМ исследования показали, что на начальной стадии процесса наблюдается формирование островков оксида титана на дефектных выступах террас (рис. 7), которые в дальнейшем развиваются в виде клиньев по краям ступеней (рис. 8). Двухатомные ступени сосуществуют с мультиатомными слоями оксида со средней высотой 1 или 4 нм на отдельных террасах. Окисление при большем времени взаимодействия с кислородом ведет к существенной модификации морфологии поверхности.

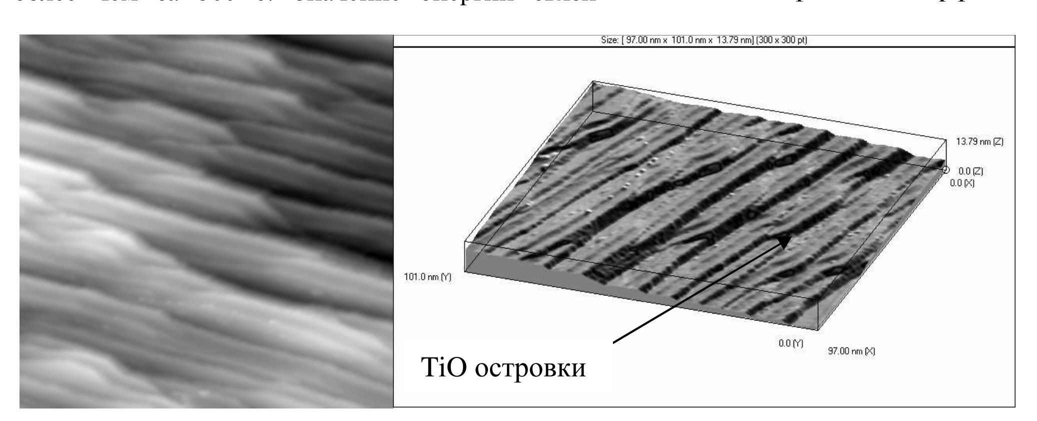


Рис. 7. *Двухмерное и трехмерное СТМ изображения поверхности Pt_3Ti (510), окисленной при $P=3\cdot10^{-4}$ Па, T=773 K, t=150 с. Область сканирования 97×101 нм²*

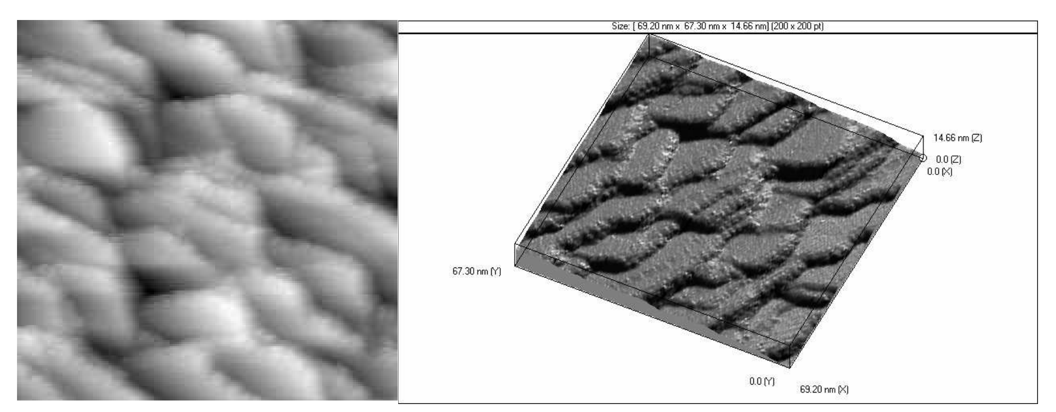


Рис 8. *Двухмерное и трехмерное СТМ изображения поверхности Pt_3Ti (510), окисленной при $P=3{\cdot}10^{-4}$ Па, T=773 K, t=300 с. Область сканирования 69,2×67,3 нм²*

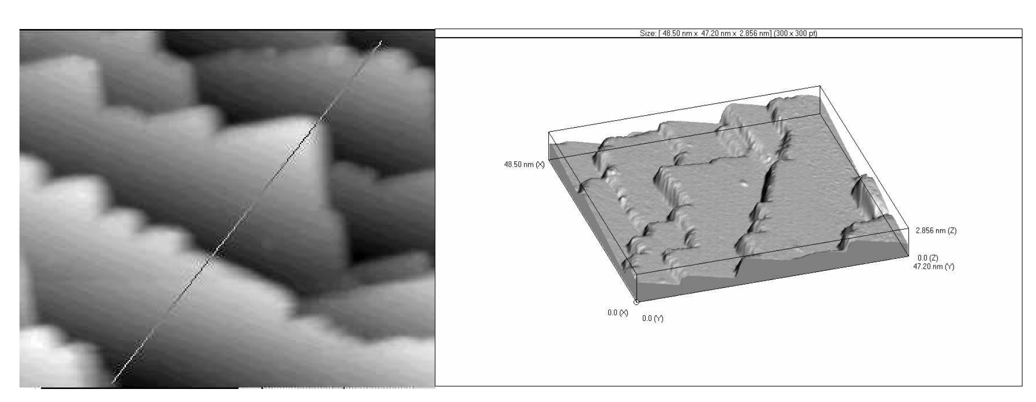


Рис. 9. *Двухмерное и трехмерное СТМ изображения поверхности Pt_3Ti (510), окисленной при $P=3{\cdot}10^{-4}$ Па, T=773 K, t=720 с. Область сканирования 48,5×47,2 нм²*

Наблюдается расширение террас за счет формирования слоя оксида титана, полностью покрывающего поверхность (рис. 9). На СТМ изображениях можно наблюдать ярко выраженные атомные ряды, которые могут быть интерпретированы как атомы титана и кислорода в поверхностном слое TiO.

Заключение

Проведен комплекс исследований структуры и морфологии чистой поверхности Pt_3Ti (510) методами РИМЭ, РФЭС, ДЭНЭ и СТМ. Поверхность представляет собой множество террас со средней шириной – 20 и высотой – 3,9 Å. Верхний атомный слой данных террас содержит атомы платины в плоскости (100) решетки кристалла.

Исследованы стадии роста оксидного слоя на поверхности Pt_3Ti (510). Обнаружено, что взаимодействие с кислородом при давлении $3{\cdot}10^{-4}$ Па и 773 K ведет к формированию оксида состава TiO. На ранних стадиях окисления островки TiO формируются по краям террас. Дальнейшее развитие оксидного слоя наблюдается как вдоль краев ступеней, так и по их поверхности. Террасы становятся более широкими и содержат мультиатомные оксидные слои. При времени взаимодействия более 600 с поверхность полностью покрыта оксидным слоем состава TiO – 80 %, TiO_2 – 20 %.

Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам Флорентийского университета U. Bardi, A. Atrei, B. Cortigiani за помощь в работе, полезные дискуссии и обсуждение результатов исследований.

Экспериментальная работа выполнена во Флорентийском университете (Флоренция, Италия).

Работа проводилась при поддержке гранта NATO № 974627.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Праттон М. Введение в физику поверхности. – Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2000. – 256 с.
2. Newbury D.E., Williams D.B. The electron microscope: the materials characterization tool of the millennium // Acta mater. – 2000. – V. 48. – P. 323–346.
3. Зенгуил Э. Физика поверхности. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
4. Ельцов К.Н., Климов А.Н., Кузмичев А.В., Прядкин С.Л., Юров В.Ю. Сверхвысоковакуумный сканирующий микроскоп с изменяющейся температурой образца // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 1999. – № 7. – С. 18–22.
5. Bardi U. The composition and structure of thin layers of titanium oxide on platinum surfaces // Catal. Letters. – 1990. – V. L798. – P. 81–88.
6. Bardi U., Ross P.N., Rovida G. Structure and Reactivity of Surfaces. – Amsterdam: Elsevier, 1989. – 59 p.
7. Moulder J.F., Strickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. – USA: Jill Chastain, 1992. – 120 p.